

PAT-NO: JP401313520A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01313520 A

TITLE: PREPARATION OF THIN FILM OF POLYMER

PUBN-DATE: December 19, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
KIMURA, TOSHIYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD	N/A

APPL-NO: JP63144480

APPL-DATE: June 10, 1988

INT-CL (IPC): C08G061/12, C08G061/02, C23C016/44

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a uniform heat-resistant polymer film which is useful an insulation film or a moisture-proof film for an electronic component or the like and is formed by an easily controllable polymerization reaction by vapor-depositing a benzocyclobutene derivative on a substrate and

post-polymerizing
the deposited derivative.

CONSTITUTION: A benzocyclobutene derivative of the formula (wherein Ar is an aromatic ring and/or a heterocyclic ring, X₁ and X₂, which are independent of each other, are each an amide, imide, ester, ether, sulfide, sulfone, ketone, thioketone or 1-8C alkylene group, R₁ and R₂, which are independent of each other, are each H, a halogen atom, OH, a 1-4C alkyl or a 1-4C alkoxy, and n and m are each 1-3) is on a substrate by evaporation at 180-200°C in a vacuum of 10⁻⁴ or below, suitably, 10⁻⁴-10⁻⁵ Torr and polymerized at 220-250°C to form a thin film (of a thickness of about 0.5-5μm) of the polymer.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-313520

⑤Int.Cl.⁴
C 08 G 61/12
61/02
// C 23 C 16/44

識別記号
NLJ
NLF

庁内整理番号
8215-4J
8215-4J
8722-4K審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑬公開 平成1年(1989)12月19日

⑭発明の名称 高分子薄膜の製法

⑮特 願 昭63-144480
⑯出 願 昭63(1988)6月10日

⑰発明者 木村俊之 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内

⑱出願人 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地

⑲代理人 弁理士 松本武彦

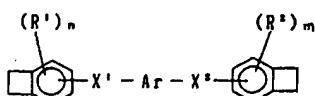
明細書

1. 発明の名称

高分子薄膜の製法

2. 特許請求の範囲

1 下記一般式で表されるベンゾシクロブテン誘導体：



(式中、Arは芳香環および/または複素環、X¹およびX²はそれぞれ独立にアミド、イミド、エステル、エーテル、スルフィド、スルホン、ケトン、チオケトンあるいは炭素数1~8のアルキレン基、R¹およびR²はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、水酸基、炭素数1~4のアルキル基あるいは炭素数1~4のアルコキシル基を表し、nおよびmはR¹、R²の置換数であってそれぞれ独立に1~3の整数を表す)

を減圧下で蒸発させた後に重合させて、基板上に同ベンゾシクロブテン誘導体のポリマーからなる

蒸着膜を形成するようにする高分子薄膜の製法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、たとえば、半導体等の電子部品の絶縁膜、防湿膜、潤滑膜等として用いられる高分子薄膜の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

高分子薄膜の製法としては、従来、次のようなものが知られているが、それぞれ、併記の問題点を有している。

- ① 原料モノマーを溶媒に溶かし、これを基板上にキャスティングして重合させる方法。この方法では、得られる薄膜中に溶媒が残留してしまう。
- ② ポリマーを基板上に真空蒸着し、堆積させる方法。この方法では、蒸着可能なポリマーの種類が限定されるとともに、分解等が生じたりして、得られるポリマーの分子量が低い。

- ③ ポリマーをスパッタして、基板に付着、堆積させる方法。この方法では、スパッタ時にポリマーの低分子化等が起こり、薄膜の熱特性の低下な

ど、物性が変化してしまう。

(発明が解決しようとする課題)

最近では、これらの従来法に代わる高分子薄膜形成法として、モノマー等の加熱蒸発、重合により基板上に蒸着高分子膜を得る蒸着重合法が提案されており、以下のような具体的な研究が進められている。

(a) ポリバラキシリレン薄膜の形成法：

原料ダイマー $\text{CH}_2 - \text{Ph} - \text{CH}_2$ を真空中、加熱蒸発させた後、 $\text{CH}_2 - \text{Ph} - \text{CH}_2$ (Ph = )

発させた後、熱分解重合させてポリバラキシリレン + $\text{CH}_2 - \text{Ph} - \text{CH}_2$ を基板上に形成する方法であるが、得られる薄膜の耐熱性が低い、という欠点がある。

(b) テトラカルボン酸二無水物とジアミンからのポリイミド薄膜の形成法 (特開昭61-78463号公報、特開昭61-138924号公報参照) :

(c) ビスマレイミドとジアミンからのポリイミド薄膜の形成法 (特開昭61-211339号公報参照) :

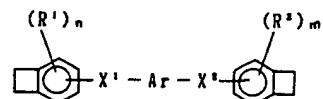
上記(b)、(c)は、2種のモノマーを同時に加熱蒸

着し、基板上に堆積させてから加熱重合を行う方法であり、耐熱性の高い薄膜が形成できる、という利点がある。しかし、このような二元共蒸着では、2モノマーの反応モル比が得られる膜の特性に大きく影響するため、同モル比を厳密にコントロールすることが必要とされるが、特に上記(b)ではその制御が難しく、高分子化が困難、均質な膜が得られない、といった欠点がある。

以上の事情に鑑み、この発明は、重合反応の制御が容易で、耐熱性の高い均質な高分子薄膜を製造する方法を提供することを課題とする。

(課題を解決するための手段)

上記課題を解決するため、この発明にかかる高分子薄膜の製法では、下記一般式で表されるベンゾシクロブテン誘導体：



(式中、Arは芳香環および/または複素環、X¹およびX²はそれぞれ独立にアミド、イミド、エステ

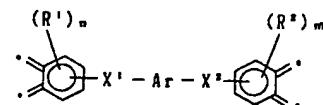
ル、エーテル、スルフィド、スルホン、ケトン、チオケトンあるいは炭素数1~8のアルキレン基、R¹およびR²はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、水酸基、炭素数1~4のアルキル基あるいは炭素数1~4のアルコキシリル基を表し、nおよびmはR¹、R²の置換数であってそれぞれ独立に1~3の整数を表す)

を減圧下で蒸発させた後に重合させて、基板上に同ベンゾシクロブテン誘導体のポリマーからなる蒸着膜を形成するようにする。

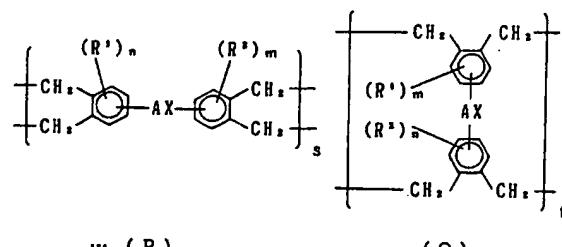
(作用)

この発明では、上記ベンゾシクロブテン誘導体1成分からなる蒸着膜を形成するため、重合反応の制御が容易であり、かつ、均質な高分子薄膜が得られる。すなわち、蒸着箇所によって物性が異なる、といった心配がない。

このベンゾシクロブテン誘導体は、加熱等の手段により容易に蒸発し、同分子のシクロブテン環が開環して下記ラジカル：



が発生する。そして、同ラジカル同士が反応し、下記のような構造の耐熱性の高いポリマーPおよび/またはQが生成すると推定される。



… (P)

… (Q)

(ただし、AXは上記-X¹-Ar-X²を表し、R¹、R²、nおよびmは上記同様、sおよびtは正の整数を表す。)

(実施例)

以下、この発明にかかる高分子薄膜の製法を詳しく説明する。

上記ベンゾシクロブテン誘導体の芳香環および

複素環としては、特に限定されず、芳香環ではたとえば、単環のベンゼン環、縮合多環のナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環等、結合多環のピフェニル環等が挙げられる。複素環としては、窒素、酸素、硫黄等を含む一般的な複素单環あるいは縮合複素環を広く使用できる。さらに具体的には、ピロール、ピリジン、キノリン、キノキサリン、インドール、カルバゾール、フラン、ベンゾフラン、キサンテン、チオフェン、ベンゾチオフェン、チアゾール、オキサゾール等が一例として挙げられるが、これらに限定されることはない。以上の芳香環、複素環には、任意の置換基が導入されていてもよい。また、1ベンゾシクロブテン誘導体中に、これらの芳香環、複素環の1種以上が併せて含まれていてもよい。同ベンゾシクロブテン誘導体のその他の構造に関しては、既述の通りであり、以上のベンゾシクロブテン誘導体は、単独で用いられる他、複数種が併せて用いられてもよい。

ベンゾシクロブテン誘導体の蒸着方法は、特に

限定されず、熱蒸着法（抵抗加熱蒸着、高周波加熱蒸着、フラッシュ加熱蒸着、電子ビーム加熱蒸着、レーザ加熱蒸着等）、イオンプレーティング法（イオン蒸着法：直流イオンプレーティング、高周波イオンプレーティング、反応性クラスタイオン蒸着、イオンビーム蒸着等）、スパッタ法（イオンスパッタリング、マグネットロンスパッタリング等）などの方法を任意に選択できる。また、それらの各方法の実施に際する個々の条件も特に限定はされず、用いられる化合物種等に応じて、それらの分子がばらばらに分解されてしまうことなく適切に蒸発できるエネルギーを与えるよう、適宜設定することが好ましい。たとえば、熱蒸着を行う場合の加熱温度、その後の重合温度等も、特に限定されないが、おおよその目安としては、180～200℃前後で蒸発させ、220～250℃程度で重合させることが好ましい。

蒸着時の減圧度（あるいは真空条件）は、特に限定はされないが、 1×10^{-4} Torr以下、さらには $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torr程度の圧力にする

ことが適切である。この程度の減圧下では、原料を蒸発させるための加熱温度を上げすぎが必要がなく、蒸発管内での原料ベンゾシクロブテン誘導体の重合等を抑制できる。また、蒸着に与える残留ガスの影響も比較的小さいため、きれいな蒸着膜が得られやすい、という利点もある。なお、きれいな蒸着膜を得るためにには、減圧度は高い方が有利であるが、より強力な排気装置やリークの少ない材料等を選択する必要がある。

蒸発させたベンゾシクロブテン誘導体は、重合させながら、あるいはさせてから、基板（対象物）上に堆積させてもよいし、まずこれを基板上に堆積させて、その後重合してもよい。基板材料としては、たとえば、ガラス、ステンレス、アルミニウム、銅、ケイ素鋼等、特に限定はされない。また、その蒸着面を、あらかじめ常法に従って前処理しておくことも好ましい。

得られる高分子薄膜の膜厚は、特に限定はされないが、たとえば、0.5～5μm程度であることが適切である。あまり薄すぎると、均一性が不充分

になる恐れがある。

第1図および第2図は、この発明の高分子薄膜の製法に使用する装置例の構成概略図である。なお、第2図の装置の構成部材のうち、第1図と重複するものについては、同一符号を付して説明を省略する。

第1図の装置は、減圧チャンバー1内に、蒸発管6および基板ホルダー3を備え、減圧チャンバー1は、真空ポンプ9を作動させることにより所定圧力に減圧されるようになっている。基板ホルダー3の蒸発管6に向かう面には、蒸着の対象物となる基板2が着脱され、同基板2を装着した状態で、基板ホルダー3が軸11を中心に回転するようになっている。蒸発管6は、その開口部を基板2側に向けるようにして減圧チャンバー1の下側に設置され、ここにベンゾシクロブテン誘導体が入れられる。基板2は基板加熱用ヒータ4により、蒸発管6は蒸発管加熱用ヒータ7により、各所定温度に加熱されるようになっている。5および8は、それぞれ上記ヒータ用の電源である。

蒸発管6から蒸発したベンゾシクロブテン誘導体は、基板2上に蒸着して堆積し、その後同基板2上で加熱されて重合し、高分子薄膜となる。

第2図に示された装置では、上記第1図における基板用加熱ヒータ4の代わりに、基板2と蒸発管6の間に加熱炉10が設けられている。すなわち、蒸発したベンゾシクロブテン誘導体は、加熱炉10を通る際に重合し、その結果生成したポリマーが基板2に堆積するようになっている。

以下に、さらに詳しい実施例について、比較例と併せて説明する。

—実施例1～12—

(製法A)

第1図に示した装置を使用し、第1表に示したベンゾシクロブテン誘導体から以下のようにして高分子薄膜を製造した。まず、蒸発管6内にベンゾシクロブテン誘導体50mgを入れ、減圧チャンバー1内の圧力を 1×10^{-5} Torrに設定した。蒸発管6を第1表に示した所定温度に加熱し、ベンゾシクロブテン誘導体を基板2上に蒸着させた。

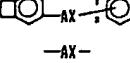
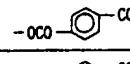
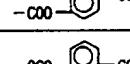
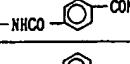
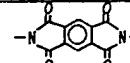
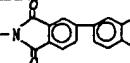
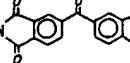
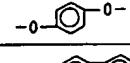
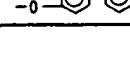
その後、基板加熱用ヒータ4により、250℃／30分間の加熱処理を行って、高分子薄膜を得た。なお、基板2を250℃に加熱しながら蒸着を行った場合にも、同様の薄膜が得られた（たとえば、実施例1では膜厚0.8μmの薄膜が生成）。

(製法B)

第2図に示した装置を使用し、第1表に示したベンゾシクロブテン誘導体から高分子薄膜を製造した。加熱炉10は250℃に設定し、その他の諸条件は上記実施例と同様に行った。

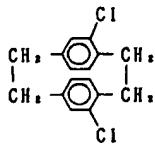
得られた実施例の高分子薄膜について、膜厚およびガラス転移点を測定し、その結果を、同じく第1表に示す。なお、表中、ベンゾシクロブテン誘導体構造式中の右上あるいは右下の数字は、ベンゼン環上の置換位置を表している。

第 1 表

	ベンゾシクロブテン誘導体	製 法 A			製 法 B		
		蒸発管温度 (℃)	膜 厚 (μm)	ガラス転移点 (℃)	蒸発管温度 (℃)	膜 厚 (μm)	ガラス転移点 (℃)
実施例1		200	1.0	270	200	1.2	270
実施例2		200	1.0	270	200	1.2	270
実施例3		190	1.0	270	190	1.0	270
実施例4		210	0.7	275	210	0.8	275
実施例5		200	1.2	280	200	1.0	280
実施例6		200	1.2	280	200	1.0	280
実施例7		210	1.0	290	210	0.8	290
実施例8		210	1.1	300	210	1.0	300
実施例9		220	1.1	300	220	1.0	300
実施例10		220	1.0	305	220	1.0	305
実施例11		200	1.1	270	200	1.0	270
実施例12		200	1.0	270	200	1.0	270

—比較例—

ベンゾシクロブテン誘導体の代わりに、下記ジバラキシリレン：



を用い、蒸発管を150℃に加熱してこれを蒸発させた後、600℃に加熱した熱分解炉にてモノマー化して基板上に堆積、重合させ、ポリバラキシリレンからなる高分子薄膜（膜厚1.5μm）を製造した。得られた膜のガラス転移点は、80～100℃であった。

以上の結果、第1表にみるように、各実施例で得られた高分子薄膜は、比較例のものに比べ、非常に優れた耐熱性を有することが判明した。

〔発明の効果〕

この発明にかかる高分子薄膜の製法によれば、蒸着および重合を容易に制御しつつ、耐熱性に優れた均質な高分子薄膜を得ることができる。したがって、この発明は、電子部品等の絶縁膜あるい

は防湿膜形成、半導体装置製造プロセス、金属表面保護、回路形成などの幅広い分野に適用され、大きな成果を与えることが期待される。

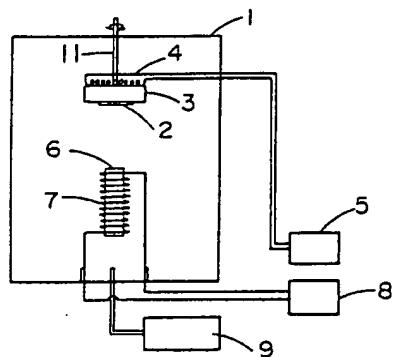
4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、それぞれ、この発明の製法の実施に用いられる装置例を表す概略断面図である。

1…減圧チャンバー 2…基板 6…蒸発管

代理人弁理士 松本武彦

第1図



第2図

